

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 1 日
Date of Application:

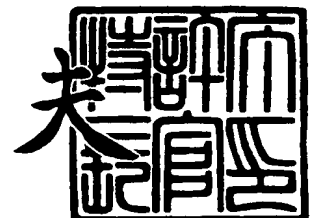
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 4 3 3 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 4 3 3 2]

出 願 人 住 友 ベ ー ク ラ イ ト 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 POE03303

【提出日】 平成15年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 63/00
H01L 23/29

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト
株式会社内

【氏名】 梅野 邦治

【特許出願人】

【識別番号】 000002141

【住所又は居所】 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

【氏名又は名称】 住友ベークライト株式会社

【代表者】 守谷 恒夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003539

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物および半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂（A）、フェノール樹脂（B）、無機充填剤（C）および硬化促進剤（D）を主成分とする半導体封止用樹脂組成物において、シランカップリング剤（E）を全エポキシ樹脂組成物中に 0.01～1 重量％含み、芳香環に 2 個の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物（F）を全エポキシ樹脂組成物中に 0.01～1 重量％含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体装置は生産性、コスト、信頼性等のバランスに優れることからエポキシ樹脂組成物を用いて封止されるのが主流となっている。半導体装置の小型化、薄型化に伴い、封止用エポキシ樹脂組成物に対しては、より一層の低粘度化、高強度化が要求されている。このような背景から、最近のエポキシ樹脂組成物の動向は、より低粘度の樹脂を適用し、より多くの無機充填剤を配合する傾向が強くなっている。また新たな動きとして、半導体装置を実装する際、従来よりも融点の高い無鉛半田の使用が高まってきている。この半田の適用により実装温度を従来に比べ約 20℃ 高くする必要があるが、実装後の半導体装置の信頼性が現状に比べ著しく低下する問題が生じている。このようなことからエポキシ樹脂組成物のレベルアップによる半導体装置の信頼性の向上要求が加速的に強くなってきており、樹脂の低粘度化と無機充填剤の高充填化に拍車がかかっている。

【0003】

成形時に低粘度で高流動性を維持するためには、熔融粘度の低い樹脂を用いたり（例えば、特許文献1参照。）、また無機充填材の配合量を高めるために無機充填剤をシランカップリング剤で表面処理する方法が知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしこれらは種々ある要求特性のいずれかのみを満足するものが多く、全ての要求を満足させ広い範囲で適用可能な手法は未だ見出されておらず、これらの方法でも成形時の熔融粘度の低下が不十分であり、流動性と硬化性を損なわず、無機充填剤の配合量を高め信頼性を満足させる更なる技術が求められていた。

【0004】**【特許文献1】**

特開平7-130919号公報（第2～5頁）

【特許文献2】

特開平8-20673号公報（第2～4頁）

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、成形時の硬化性を損なうことなく流動性に優れた半導体封止用樹脂組成物を提供するものである。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、

[1] エポキシ樹脂（A）、フェノール樹脂（B）、無機充填剤（C）および硬化促進剤（D）を主成分とする半導体封止用樹脂組成物において、シランカップリング剤（E）を全エポキシ樹脂組成物中に0.01～1重量%含み、芳香環に2個の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物（F）を全エポキシ樹脂組成物中に0.01～1重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

【0007】

[2] 第[1]項記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止して

なることを特徴とする半導体装置、
である。

【0 0 0 8】

以下、各成分について説明する。

本発明に用いるエポキシ樹脂（A）は、特に限定しないが、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格を含む）型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いるかもしくは併用することができる。半導体封止用エポキシ樹脂組成物としての耐湿信頼性を考慮すると、イオン性不純物であるNaイオンやClイオンが極力少ない方が好ましく、硬化性の点からエポキシ当量としては100～500 g/e qが好ましい。

【0 0 0 9】

本発明に用いるフェノール樹脂（B）は、特に限定しないが、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トリフェノールメタン樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格を含む）、ナフトールアラルキル樹脂（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格を含む）等が挙げられ、これらは単独で用いるかもしくは併用することができる。硬化性の点から水酸基当量は90～250 g/e qが好ましい。

【0 0 1 0】

本発明に用いる無機充填剤（C）としては、一般に封止材料に用いられている溶融シリカ、球状シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミ等が挙げられる。無機充填剤の粒径としては、金型への充填性を考慮すると150 μ m以下であることが望ましい。また充填量としては80～94重量%が好ましく、下限値未満だとエポキシ樹脂組成物の硬化物の吸水量が増加し、強度が低下する

ため耐半田性が不満足で、上限値を越えると流動性が損なわれるために成形性に不具合を生じ好ましくない。

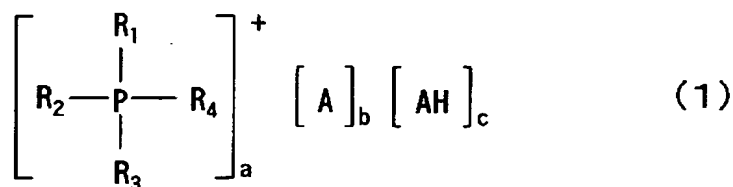
【0011】

本発明に用いる硬化促進剤 (D) は、エポキシ樹脂のエポキシ基とフェノール樹脂の水酸基との反応を促進するものであればよく、一般に半導体素子の封止材であるエポキシ樹脂組成物に使用されているものを利用することができる。具体例として有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物等のリン原子含有化合物、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等の窒素原子含有化合物が挙げられる。有機ホスフィンとしては、例えばエチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン、ジメチルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第2ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、更に1個が長鎖アルキル基であるトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン、アルキルジフェニルホスフィン、ジアルキルフェニルホスフィン等の第3ホスフィンが挙げられる。テトラ置換ホスホニウム化合物としては、一般式 (1) に示す化合物が挙げられる。一般式 (1) に示す化合物は、例えばテトラ置換ホスホニウムブロマイドと芳香族有機酸と塩基を有機溶剤に混ぜ均一に混合し、その溶液系内に芳香族有機酸アニオンを発生させる。次いで水を加え一般式 (1) に示す化合物を沈殿させることにより得られる。一般式 (1) に示す化合物としては、リン原子に結合する R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がフェニル基であり、かつ AH はヒドロキシル基を芳香環に有する化合物、すなわちフェノール類であり、かつ A は該フェノール類のアニオンであるのが好ましい。ホスホベタイン化合物としては、一般式 (2) に示す化合物が挙げられる。一般式 (2) に示す化合物は、例えば沃化フェノール類とトリ芳香族置換ホスフィンとを有機溶媒に均一に混合し、ニッケル触媒によりヨードニウム塩として沈殿させる。このヨードニウム塩と塩基を有機溶剤に均一に混合し、必要により水を加え一般式 (2) に示す化合物を沈殿させることにより得られる。一般式 (2) に示す化合物としては、好ましくは X が水素またはメチル基であり、かつ Y が水素またはヒドロキシル基であるのが好ましい。しかしこれらに限定されるものではなく、単独で

も併用してもよい。本発明に用いる硬化促進剤の配合量は、全エポキシ樹脂組成物中 0.1～1 重量% が好ましく、下限値未満だと目的とする硬化性が得られず、上限値を越えると流動性が損なわれるおそれがあり好ましくない。

【0012】

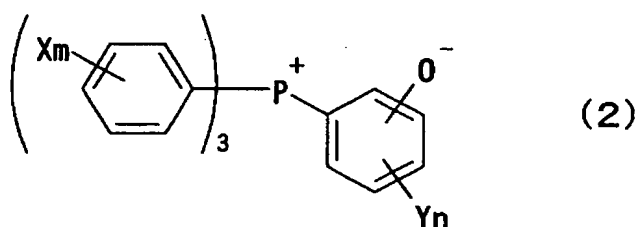
【化1】



(Pはリン原子、R₁、R₂、R₃及びR₄は置換もしくは無置換の芳香族基、又はアルキル基、Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸のアニオン、AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸を表す。a、b、cは1～3の整数であり、かつa=bである。)

【0013】

【化2】



(Xは水素または炭素数1～3のアルキル基、Yは水素またはヒドロキシル基を表す。m、nは1～3の整数。)

【0014】

本発明に用いるシランカップリング剤(E)は、エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、メルカプトシラン等特に限定せず、エポキシ樹脂組成物と無機充填剤との間で反応し、エポキシ樹脂組成物と無機充填剤の界面強度を向上

させるものであればよい。本発明に用いる芳香環に2個の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物(F) (以下化合物(F)と称する)はシランカップリング剤(E)との相乗効果により、粘度特性と流動特性を著しく改善させるため、シランカップリング剤(E)は化合物(F)の効果을 充分に得るためには必須である。これらのシランカップリング剤(E)は単独でも併用してもよい。本発明に用いるシランカップリング剤(E)の配合量は、全エポキシ樹脂組成物中0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.8重量%、特に好ましくは0.1~0.6重量%である。下限値未満だと化合物(F)の効果が充分に得られず、また半導体パッケージにおける耐半田性が低下する恐れがある。上限値を越えるとエポキシ樹脂組成物の吸水性が大きくなり、やはり半導体パッケージにおける耐半田性が低下する恐れがあり好ましくない。

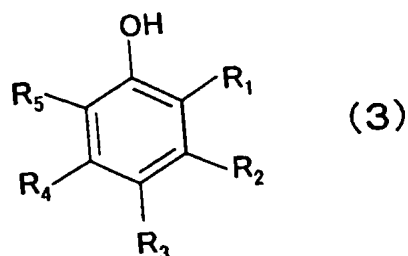
【0015】

本発明に用いる芳香環に2個の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物(F) (以下化合物(F)と称する)としては、式(3)または式(4)で示される化合物が好ましく、例えば、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンおよびこれらの誘導体が挙げられる。そのうち制御のしやすさ、低揮発性の点から母核はナフタレン環である化合物(1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンおよびその誘導体)がより好ましい。これらの化合物(F)は2種以上併用してもよい。かかる化合物(F)の配合量は全エポキシ樹脂組成物中0.01~1重量%、好ましくは0.03~0.8重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。下限値未満だとシランカップリング剤(E)との相乗効果による期待するような粘度特性および流動特性が得られない。上限値を越えるとエポキシ樹脂組成物の硬化が阻害され、また硬化物の物性が劣り、半導体封止樹脂としての性能が悪化するので好ましくない。

【0016】

特願 2003-064332

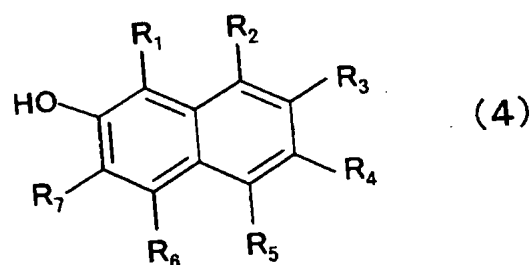
【化3】



(R₁、R₅はどちらか一方が水酸基であり、片方が水酸基のとき他方は水素または水酸基以外の置換基、R₂、R₃、R₄は水素または水酸基以外の置換基。)

【0017】

【化4】



(R₁、R₇はどちらか一方が水酸基であり、片方が水酸基のとき他方は水素または水酸基以外の置換基、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は水素または水酸基以外の置換基。)

【0018】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(F)成分を必須成分とするが、これ以外に必要に応じて臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン等の難燃剤、離型剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力添加剤、無機イオン交換体等の添加剤を適宜配合してもよい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(F)成分及びその他の添加剤等をミキサー等で用いて常温で均一に混合した後、加熱ロール又はニーダー、押出機等で熔融混練し、冷却後粉砕して製造することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて、半導体素子を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形方法で成形硬化すればよい。

【0019】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。配合割合は重量部とする。

実施例 1

ビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）・製、YX4000、エポキシ当量195、融点105℃） 6.9重量部
フェノールアラルキル樹脂（三井化学（株）・製、XLC-LI、水酸基当量174、軟化点79℃） 6.05重量部
球状溶融シリカ 86.0重量部
γ-グリシジルプロピルトリメトキシシラン 0.6重量部
トリフェニルホスフィン 0.2重量部
2,3-ジヒドロキシナフタレン 0.05重量部
カルナバワックス 0.2重量部
カーボンブラック 0.3重量部

をミキサーにて常温混合し、80～100℃の加熱ロールで溶融混練し、冷却後粉碎し、エポキシ樹脂組成物を得た。評価結果を表1に示す。

【0020】

スパイラルフロー：EMMI-1-66に準じた金型を用い、前記エポキシ樹脂組成物を低圧トランスファー成形機にて175℃、成形圧6.9MPa、保圧時間120秒の条件で成形し測定。スパイラルフローは、流動性のパラメータであり、数値が大きい方が流動性が良好である。単位はcm。

硬化トルク比：キュラストメーター（オリエンテック（株）・製、JSRキュラストメーターIVPS型）を用い、金型温度175℃、加熱開始90秒後、300秒後のトルクを求め、硬化トルク比：（90秒後のトルク）／（300秒後のトルク）を計算した。キュラストメーターにおけるトルクは熱剛性のパラメータであり、硬化トルク比の大きい方が硬化性が良好である。単位は％。

密着強度：トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間120秒の条件で、リードフレーム上に2mm×2mm×2mmの密着強度試験片を成形した。リードフレームは銅フレームに銀メッキした

ものを用いた。その後、自動せん断強度測定装置（DAGE社製、PC2400）を用いて、エポキシ樹脂組成物の硬化物とフレームとのせん断強度を測定した。単位はN/mm²。

【0021】

実施例2～9、比較例1～13

表1および表2の配合に従い、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を製造し、実施例1と同様にして評価した。評価結果を表1および表2に示す。

実施例1以外で用いた成分について、以下に示す。

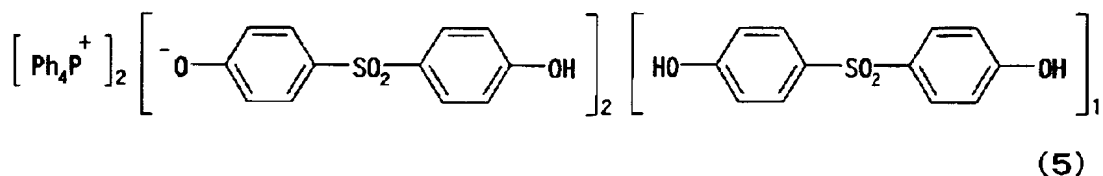
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 (DBUと略す)

【0022】

式(5)で示される硬化促進剤

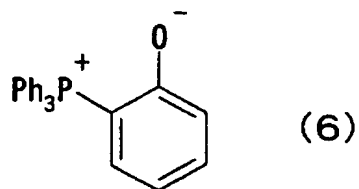
【化5】



【0023】

式(6)で示される硬化促進剤

【化6】



【0024】

1,2-ジヒドロキシナフタレン

カテコール

1,6-ジヒドロキシナフタレン

レゾルシノール

【0025】

【表1】

表1

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ビフェニル型エポキシ樹脂	6.9	7.0	7.2	7.0	7.0	7.1	7.0	7.1	7.0
フェノールアラキル樹脂	6.05	5.8	5.3	5.8	5.8	5.7	5.8	5.6	5.8
溶融球状シリカ	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
γ-グリシジルプロピルトリメトキシシラン	0.6	0.3	0.1		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン				0.3					
トリフェニルホスフィン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
DBU							0.2		
式(5)の硬化促進剤								0.3	
式(6)の硬化促進剤									0.2
2,3-ジヒドロキシナフタレン	0.05	0.2	0.5	0.2			0.2	0.2	0.2
1,2-ジヒドロキシナフタレン					0.2				
カテコール						0.2			
1,6-ジヒドロキシナフタレン									
レゾルシノール									
カルナバワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
スパイラルフロー (cm)	133	126	120	130	124	125	121	132	128
硬化トルク比 (%)	63	65	63	65	66	66	65	89	89
密着強度 (N/mm ²)	7.2	8.3	7.9	9.4	8.0	7.9	8.1	8.4	8.1

【0026】

●
【表 2】

表2

	比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ビフェニル型エポキシ樹脂	6.7	6.9	7.0	6.9	6.9	7.7	6.9	7.0	7.0	7.1	6.9	6.9	6.9
フェノールアラキル樹脂	6.0	6.1	6.2	6.1	6.1	4.0	6.1	5.8	5.8	5.7	6.1	6.0	6.1
溶融球状シリカ	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
γ-グリシジルプロピルトリメトキシシラン	0.6	0.3	0.1		0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン				0.3									
トリフェニルホスフィン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
DBU											0.2		
式(5)の硬化促進剤												0.3	
式(6)の硬化促進剤													0.2
2,3-ジヒドロキシナフタレン					0.008	1.3		0.2					
1,2-ジヒドロキシナフタレン													
カテコール													
1,6-ジヒドロキシナフタレン									0.2				
レゾルシノール										0.2			
カルナバワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
スパイラルフロー (cm)	102	85	79	91	86	158	85	86	86	87	81	96	89
硬化トルク比 (%)	63	66	66	66	66	35	63	62	66	65	65	89	90
密着強度 (N/mm ²)	7.0	5.5	5.7	6.3	7.2	6.6	3.1	4.6	5.4	5.5	5.2	5.7	5.2

【 0 0 2 7 】

【発明の効果】

本発明に従うと、従来技術では得られなかった硬化性を損なうことなく成形時の流動性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化性を損なうことなく流動性に優れた特性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂（A）、フェノール樹脂（B）、無機充填剤（C）および硬化促進剤（D）を主成分とする半導体封止用樹脂組成物において、シランカップリング剤（E）を全エポキシ樹脂組成物中に 0.01～1 重量% 含み、芳香環に 2 個の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物（F）を全エポキシ樹脂組成物中に 0.01～1 重量% 含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

特願 2 0 0 3 - 0 6 4 3 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 4 1]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 2 月 1 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号
氏 名	住友ベークライト株式会社